

„Push-pull“-substituierte Allene, VIII¹⁾

1,2-Bismethylenecyclobutane und Pyrano-pyrane: Dimere von unterschiedlich substituierten Donor/Akzeptor-Allenen

Rolf W. Saalfrank*, Winfried Paul und Peter Schierling

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 3. August 1984

Push-Pull Substituted Allenes, VIII¹⁾

1,2-Bismethylenecyclobutanes and Pyrano-pyrans: Dimers from Differently Substituted Donor/Acceptor Allenes

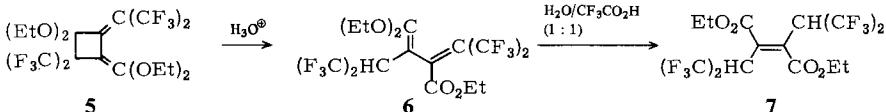
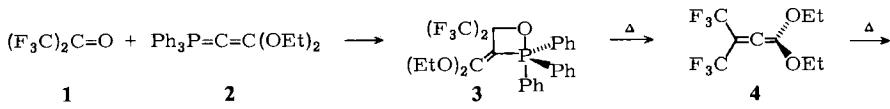
Depending on the substituents donor/acceptor-substituted allenes dimerize to give two different classes of compounds: 1,1-diethoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)allene (**4**) in a [2 + 2]-cyclodimerization gives 1,2-bismethylenecyclobutane **5** and 1,1-diethoxy-3-acyllallene **13** dimerizes with substituent participation in a hetero Diels-Alder reaction and subsequent electrocyclic ring closure reaction to give pyrano-pyran **14**.

A. Dimerisierung von 1,1-Diethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)allen (**4**)

1. Synthese und chemischer Strukturbeweis von 1,2-Bismethylenecyclobutan **5**

Bei der Umsetzung von Hexafluoraceteton (**1**) mit (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**2**) entsteht das thermisch überraschend stabile 1,2*λ*⁵-Oxaphosphetan **3**²⁾, das in Substanz erst oberhalb 100 °C in Triphenylphosphanoxid und 1,1-Diethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)allen (**4**) zerfällt. Eine vereinfachte Blitzthermolyse des Primäradduktes **3** eröffnet einen einfachen Zugang zu dem Allen **4**²⁾, das in der Kälte einige Zeit haltbar ist, bei Raumtemperatur aber rasch ($\tau_{1/2} \approx 5$ min) und einheitlich das kristalline „center-center-head-to-tail“-Dimere **5** bildet.

Bei der Protonen-katalysierten Hydrolyse des 1,2-Bismethylenecyclobutans **5** erhält man zunächst das Ketenacetal **6**, das erst nach 24 h Rückflußkochen in halbkonz. Trifluoressigsäure den Fumarsäure-diethylester **7**³⁾ liefert.



2. Spektren

Die Spektren von **3**, **4²⁾** und **5**, **7⁴⁾** entsprechen den Erwartungen. Dagegen zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum des Butadiens **6** bei Raumtemperatur für die zwei diastereotopen CF₃-Gruppen A und B – aufgrund der sperrigen Substituenten ist in **6** die nicht-ebene Konformation gegenüber der *cisoid*- und *transoid*-koplanaren Anordnung bevorzugt⁵⁾ – zwei breite Signale ($\delta = -15.35$ und -13.88), die sich bei steigender Temperatur verbreitern und bei 60°C koaleszieren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ab 60°C in bezug auf die ¹⁹F-NMR-Zeitskala eine rasche Rotation sowohl um die zentrale Butadien-Einfachbindung als auch um die C – C-Bindung der (CF₃)₂CH-Gruppe erfolgen kann. Bei diesem Enantiomerisierungsprozeß werden die Trifluormethylgruppen A und B äquivalent (Abb. 1). Von der Temperatur weitgehend unabhängig sind die Signale der beiden an der Doppelbindung stehenden CF₃-Gruppen, von denen eine als Quartett ($\delta = -19.69$, $^4J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz) erscheint, während die andere CF₃-Gruppe ein Multiplett ($\delta = -15.95$) liefert⁶⁾.

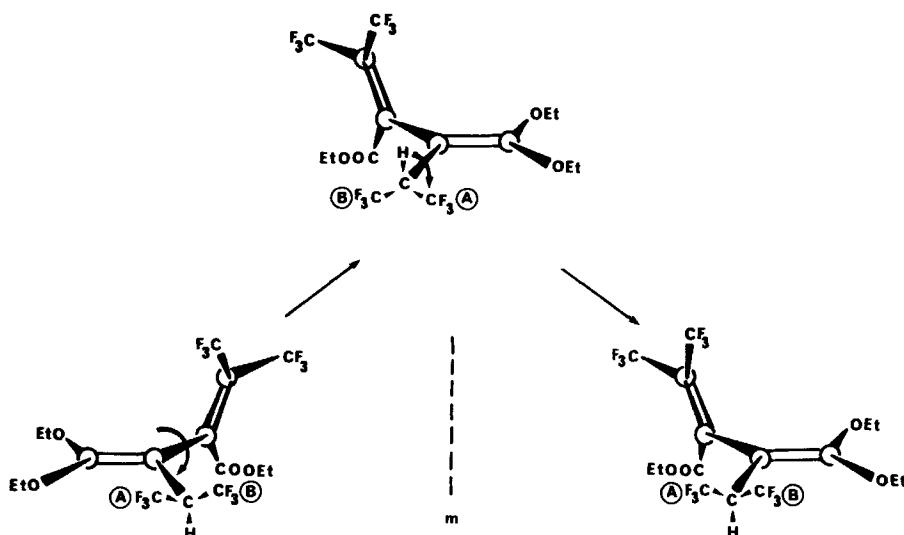
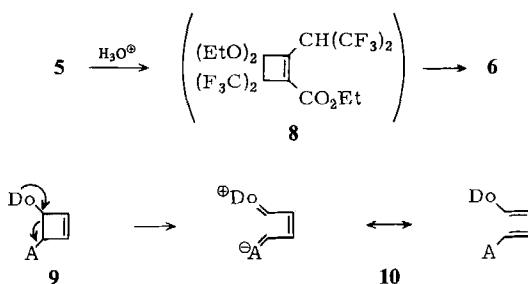


Abb. 1. Aufhebung der Diastereotopie der CF₃-Gruppen A und B in **6** durch Enantiomerisierung

3. Bildung von **6** aus **5** durch Hydrolyse: Mechanismus

Bei der sauren Hydrolyse von **5** entsteht wahrscheinlich zunächst das Cyclobuten **8**, das spontan in das stabile Butadien **6** umlagert⁷⁾.

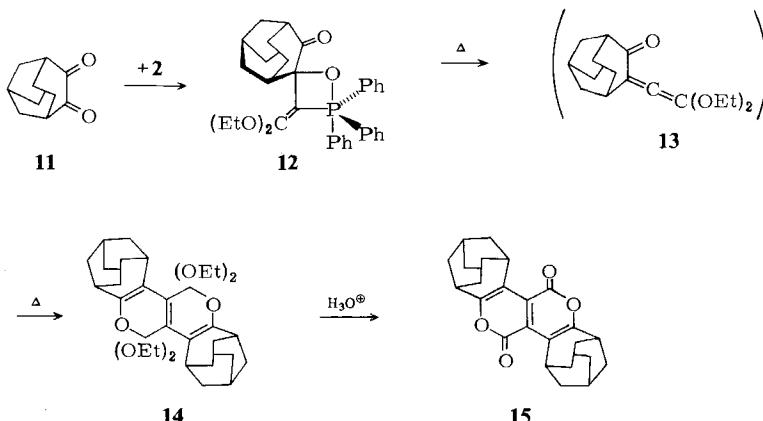


Neben einer elektrocyclischen Reaktion⁸⁾ ist hier auch ein Mechanismus denkbar, bei dem entsprechend der Umlagerung von **9** in **10**⁹⁾ eine Elektronenverschiebung vom Donor zum Akzeptor die Cyclobuten-Ringöffnung bewirkt.

B. Synthese und Hydrolyse von Pyrano-pyran 14

Setzt man Homoadamantan-4,5-dion (**11**) mit **2** bei -40°C in Ether um, so erhält man das in getrocknetem Zustand im Kühlschrank wochenlang haltbare $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetan **12**. Beim Erwärmen von **12** in einem inerten Lösungsmittel entsteht unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in einer Wittig-Reaktion intermediär 5-(2,2-Diethoxyethenyliden)tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-4-on (**13**)^{10,11}. Im Gegensatz zur [2 + 2]-Cyclodimerisierung^{10,12} von **4** dimerisiert **13** unter Beteiligung der Substituenten in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion und darauffolgendem elektrocyclischem Ringschluß des intermediär entstandenen Pentadienons zu dem Pyrano-pyran **14**^{10,13}. Beim Kochen in Eisessig geht **14** nahezu quantitativ in das Pyrano-pyrandion **15** über, eine stark fluoreszierende Substanz (UV-Spektrum (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 419 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7110$)), die bei Anregung ihrer gesättigten Methylchloridlösung mit einem Stickstofflaser starke Emission zeigt¹⁴.

Die Konstitution der Verbindungen **12**, **14** und **15** folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten⁴⁾.



Die Sonderstellung *o*-chinoider Donor/Akzeptor-Allene kommt besonders eindrucksvoll durch ihre Dimerisierung zu verdrillten Olefinen zum Ausdruck¹⁵⁾. Die Umwandlung dieser Olefine führt zu Derivaten von Isoxindigo^{15–17)} und Dibenzonaphthyron^{16a,17)} bzw. zu Diphenanthro-naphthyron¹⁸⁾.

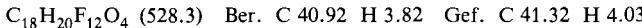
Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

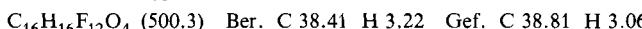
Schmelzpunkte: Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main), unkorrigiert. – Elementaranalysen führte Herr *H. Zankl* mit einem CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. – UV-Spektren: Philips-Unicam SP 800. – IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS interner Standard); ^{13}C -

NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS interner Standard, 25.15 MHz); ¹⁹F-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ externer Standard, 94.09 MHz), δ -Werte in ppm; positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Varian-MAT CH-4 B, Direkteinlaß, 70 eV.

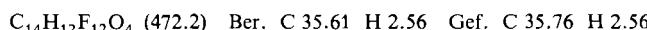
3-(Diethoxymethylen)-1,1-diethoxy-2,2-bis(trifluormethyl)-4-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]cyclobutan (5): 5.4 g (10.0 mmol) Oxaphosphetan **3²⁾** werden in einem Schlenkrohr durch Eintauchen in ein 150°C heißes Ölbad bei 0.05 Torr zersetzt; das überdestillierende Allen **4** wird in einer auf –78°C gekühlten Falle eingefroren. Beim Erwärmen des Destillats auf Raumtemp. erfolgt Dimerisierung, die nach ca. 1.5 h beendet ist. Aus dem Zersetzungsrückstand lässt sich durch Kugelrohrdestillation weiteres Dimeres (ca. 15%) gewinnen. Gesamtausb. (bezogen auf eingesetztes **3**): 2.3 g (85%), Schmp. 55°C (Subl.), farblose Kristalle aus Ethanol. – IR (KBr): 1620 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.17 (t, 6 H, CH_3); 1.30 (t, 3 H, CH_3); 1.36 (t, 3 H, CH_3); 3.66 (q, 2 H, CH_2); 3.68 (q, 2 H, CH_2); 4.13 (q, 4 H, CH_2). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 14.35, 14.70 (2 CH_3); 14.77 (2 CH_3); 61.76 (2 CH_2); 65.50 (mc, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 66.04; 68.77 (2 CH_2); 85.91 ($\text{C}(\text{OEt})_2$); 105.57 ($\text{C}=\text{C}(\text{OEt})_2$); 107.20 (sept, $=\text{C}(\text{CF}_3)_2$; $^2J_{\text{FC}} = 35.0$ Hz); 121.76 (q, CF_3 , $^1J_{\text{FC}} = 274.7$ Hz); 122.42 (q, CF_3 , $^2J_{\text{FC}} = 273.9$ Hz); 123.13 (q, 2 CF_3 , $^1J_{\text{FC}} = 283.5$ Hz); 151.74 (mc, $\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 164.99 ($=\text{C}(\text{OEt})_2$). – ¹⁹F-NMR (CDCl_3): δ = 14.59 (s, 6 F); 17.97 (q, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 7.9$ Hz); 22.22 (q, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 7.9$ Hz). – MS (70 eV): m/e = 528.



3-(Diethoxymethylen)-5,5,5-trifluor-4-(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyliden]pentansäure-ethylester (6): Die Lösung von 5.3 g (10.0 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan wird mit 2.0 ml halbkonz. Salzsäure versetzt und ca. 1 h unter Rückfluss gekocht. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert. Ausb. 3.0 g (60%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 98–100°C/0.4 Torr. – IR (100%): 1745 (C=O), 1640 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.33 (t, 9 H, zufällig zusammenfallende CH_3 -Signale); 4.05 (sept, 1 H, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz); 4.07, 4.18 und 4.30 (q, 6 H, CH_2). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 13.53, 14.47 und 14.71 (3 CH_3); 49.02 (sept, CH , $^2J_{\text{FC}} = 31.3$ Hz); 62.94, 65.68 und 69.01 (3 CH_2); 80.66 ($\text{C}=\text{C}(\text{OEt})_2$); 120.75 (q, 2 CF_3 , $^1J_{\text{FC}} = 277.0$ Hz); 122.77 (q mit Feinstruktur, 2 zufällig zusammenfallende CF_3 , $^1J_{\text{FC}} = 279.2$ Hz); 123.01 (sept, $=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $^2J_{\text{FC}} = 31.3$ Hz); 142.97 (mc, $\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 162.29 ($=\text{C}(\text{OEt})_2$); 164.44 (C=O). – ¹⁹F-NMR (CDCl_3 , 25°C): δ = –13.88 und –15.35 (breite Signale, 6 F, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); –15.95 (mc, 3 F); –19.69 (q, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz). – MS (70 eV): m/e = 500.

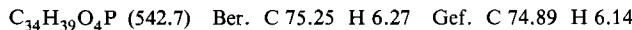


2,3-Bis[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]fumarsäure-diethylester (7): Die Lösung von 5.0 g (10.0 mmol) Butadien **6** in 20 ml Ether wird mit 1 ml Wasser und 1 ml Trifluoressigsäure versetzt und 24 h unter Rückfluss gekocht. Man neutralisiert mit wäsr. Natriumhydrogencarbonatlösung und arbeitet wie üblich auf. Der Rückstand wird chromatographiert (Kieselgel 60 F_{254} , Benzol) und anschließend destilliert. Ausb. 2.6 g (55%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 42°C/0.05 Torr. – IR (100%): 1730 (C=O), 1650 cm^{–1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.36 (t, 6 H); 4.42 (q, 4 H); 4.77 (sept, 2 H, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $^3J_{\text{HF}} = 8.0$ Hz). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 13.50 (2 CH_3); 51.15 (sept, 2 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $^2J_{\text{FC}} = 31.7$ Hz); 63.61 (2 CH_2); 121.66 (q, 4 CF_3 , $^1J_{\text{FC}} = 283.1$ Hz, Feinstruktur); 133.78 (2 C=); 163.02 (2 C=O). – ¹⁹F-NMR (CDCl_3): δ = –15.62 (d, 12 F, $^3J_{\text{FH}} = 8.2$ Hz). – MS (70 eV): m/e = 472.

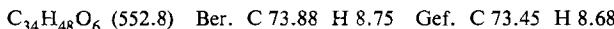


3-(Diethoxymethylen)-2,2,2-triphenylspiro[1,2⁵-oxaphosphetan-4,4'-tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan]-5'-on (12): In einem Schlenkrohr werden unter Stickstoff zu der auf –40°C gekühlten Lösung von 12.4 g (33 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**2**)¹⁹⁾ in 150 ml wasserfreiem Ether 5.9 g (33 mmol) Homoadamantan-4,5-dion (**11**) gegeben. Nach 2 h Röhren ist das

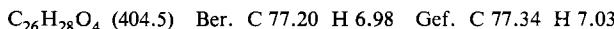
gelbe Diketon vollständig gelöst, während **12** in Form farbloser Kristalle ausfällt. Man kühlt auf ca. -75 °C, saugt rasch auf einer Glasfritte ab und trocknet das Oxaphosphetan ohne zu erwärmen im Ölumpenvak. Im Kühlschrank ist das trockene **12** unter Stickstoff wochenlang haltbar. In Lösung erfolgt bereits ab -20 °C Zersetzung. Ausb. 13.5 g (78%), Schmp. 126 °C (Zers.), farblose Kristalle aus Ether. - IR (KBr): 1725 (C=O), 1645 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (t, 3H, CH₃); 1.39 (t, 3H, CH₃); 1.51 - 3.03 (m, 14H, Tricyclus), 3.90 (q, 2H, OCH₂); 4.03 (q, 2H, OCH₂); 7.33 - 8.15 (m, 15H, Ph). - MS (70 eV): Zersetzung.



9,9,18,18-Tetraethoxy-2,3,4,5,6,7,10,11,12,13,14,15,16,18-tetradecahydro-1,5:3,7:10,14:12,16-tetramethano-1H,9H-cyclonona[b]cyclonona[2,3]pyrano[5,4-d]pyran (**14**): Zu einer Lösung von 12.4 g (33 mmol) **2**¹⁹ in 150 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Stickstoff bei Raumtemp. 5.9 g (33 mmol) **11**, gelöst in 150 ml Ether. Nach 2 h entfernt man das Lösungsmittel, extrahiert den harzigen Rückstand mehrmals mit Petrolether und filtriert von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid ab. Anschließend entfernt man den Petrolether und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 11.8 g (65%), Schmp. 201 °C, farblose Kristalle. - IR (KBr): 1629 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 (t, 12H, CH₃); 1.61 - 2.38 (m, 24H, Tricyclus); 2.57 (mc, 2H, Brückenkopf-H); 3.57 (q, 8H, OCH₂); 3.78 (mc, 2H, Brückenkopf-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.26 (4 CH₃); 24.75, 32.97 und 36.19 (8 Brückenkopf-C); 28.70, 33.40 und 34.73 (10 CH₂); 58.91 (4 OCH₂); 120.49, 122.28, 126.71 und 167.36 (6 Olefin-C und 2 Orthoester-C). - MS (70 eV): *m/e* = 522.



1,2,3,4,5,6,7,10,11,12,13,14,15,16-Tetradecahydro-1,5:3,7:10,14:12,16-tetramethano-9H,18H-cyclonona[b]cyclonona[2,3]pyrano[5,4-d]pyran-9,18-dion (**15**): Die Lösung von 5.5 g (10 mmol) Pyrano-pyran **14** in 20 ml 98proz. Essigsäure wird ca. 10 min unter Rückfluß gekocht. Noch in der Hitze fallen aus der nun stark fluoreszierenden Lösung grünlich-gelbe Kristalle aus. Ausb. 3.4 g (85%), Schmp. > 350 °C, aus Eisessig. - IR (KBr): 1722 (C=O), 1604 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 1.36 - 1.82 (m, 24H, CH₂ und CH); 2.96 (mc, 2H, Brückenkopf-H); 4.47 (mc, 2H, Brückenkopf-H). - MS (70 eV): *m/e* = 404.



- 1) VII. Mitteil.: R. W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, H. Schüler und E. Wilhelm, Chem. Ber. **115**, 57 (1982).
- 2) R. W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow, Angew. Chem. **92**, 740 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 713 (1980).
- 3) Die Konfiguration von **7** ist nicht eindeutig gesichert.
- 4) Spektroskopische Daten siehe exp. Teil.
- 5) Vgl. dazu M. Rösner und G. Köbrich, Angew. Chem. **86**, 775 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 741 (1974); G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner und W. Zündorf, Chem. Ber. **105**, 3794 (1972).
- 6) Vgl. dazu V. Wray, Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1976 - 1978) in Annual Reports on NMR Spectroscopy (G. A. Webb), Vol. 10 B, S. 64, 76ff., Academic Press, London 1980.
- 7) R. Gompper und G. Seybold, Angew. Chem. **83**, 44 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 67 (1971).
- 8) R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. **87**, 395 (1965).
- 9) R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H.-A. Brune, Chem. Ber. **98**, 2339 (1965).
- 10) Vgl. dazu die Übersicht R. W. Saalfrank, Isr. J. Chem. **25** (1985), im Druck.
- 11) R. W. Saalfrank, W. Paul und P. Schierling, Chem. Ber. **113**, 3477 (1980).

- (12) *H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank*, Angew. Chem. **82**, 359 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 367 (1970).
- (13) Vgl. dazu *R. Schneider, H. Siegel und H. Hopf*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1812.
- (14) Vgl. dazu *D. Basting, F. P. Schäfer und B. Steyer*, Appl. Phys. **3**, 81 (1974).
- (15) *R. W. Saalfrank, E. Ackermann, H. Winkler, W. Paul und R. Böhme*, Chem. Ber. **113**, 2950 (1980).
- (16) 16a) *H.-D. Becker und H. Lingnert*, J. Org. Chem. **47**, 1095 (1982). – 16b) *F. Bigi, G. Casiraghi und G. Sartori*, Tetrahedron **39**, 2147 (1983).
- (17) *P. Chovin*, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**, 82 (1944).
- (18) *R. W. Saalfrank, U. Röß und A. Mehling*, Chem. Ber. **117**, 666 (1984).
- (19) *H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder*, Chem. Ber. **106**, 2601 (1973).

[243/84]